

---

3/9/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010734698

WPI Acc No: 1996-231653/199624

Related WPI Acc No: 1996-011816; 1996-231652; 1997-481401; 1997-481402;  
1997-481403

XRAM Acc No: C96-073295

Moisture resistant bio-degradable glass fibre compsn. - has  
high alkali and boron oxide content and good centrifugal processability

Patent Assignee: GRUENZWEIG & HARTMANN AG (GRUZ )

Inventor: BATTIGELLI J; DE MERINGO A; FURTAK H

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4447577	A1	19960509	DE 4418726	A	19940528	199624 B
			DE 4447577	A	19940528	

Priority Applications (No Type Date): DE 4418726 A 19940528; DE 4447577 A  
19940528

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 4447577	A1	3	C03C-013/00	Div ex application DE 4418726
				Div ex patent DE 4418726

Abstract (Basic): DE 4447577 A

A novel bio-degradable glass fibre compsn contains (by wt) 45-60% SiO<sub>2</sub>, 0-5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10-16% CaO + MgO, more than 18 to 23% Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O, 10-18% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0-4% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Pref the compsn contains (a) 47-57% SiO<sub>2</sub>, 0.5-4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12-15% CaO + MgO, more than 18 to 20% Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O, 10-16% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0-2% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; or (b) 52-60% SiO<sub>2</sub>, 0-1.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11-12.5% CaO + MgO, more than 18 to 20% Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O, 10-14% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0-1% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

USE - E.g. as fine diameter glass fibres for insulation purposes.

ADVANTAGE - The compsn. can be centrifugally spun to produce fibres having good moisture resistance and bio-degradability.

Dwg.0/0

Title Terms: MOIST; RESISTANCE; BIO; DEGRADE; GLASS; FIBRE; COMPOSITION;  
HIGH; ALKALI; BORON; OXIDE; CONTENT; CENTRIFUGE; PROCESS

Derwent Class: L01

International Patent Class (Main): C03C-013/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): L01-A01; L01-A06C

Derwent Registry Numbers: 0104-U; 0419-U; 1151-U; 1689-U; 1706-U; 1714-U;  
1895-U; 1947-U

---

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2002 Thomson Derwent. All rights reserved.

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 44 47 577 A 1

(51) Int. Cl. 6:  
C 03 C 13/00

DE 44 47 577 A 1

(21) Aktenzeichen: P 44 47 577.2  
(22) Anmeldetag: 28. 5. 94  
(23) Offenlegungstag: 9. 5. 96

THE BRITISH LIBRARY  
23 MAY 1996  
SCIENCE REFERENCE AND  
INFORMATION SERVICE

(71) Anmelder:  
Grünzweig + Hartmann AG, 67059 Ludwigshafen,  
DE

(74) Vertreter:  
Kador, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80469  
München

(82) Teil aus: P 44 18 728.2  
(72) Erfinder:  
De Meringo, Alain, Paris, FR; Battigelli, Jean,  
Rantigny, FR; Furtak, Hans, Dr., 67348 Speyer, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Glasfaserzusammensetzungen

(57) Biologisch abbaubare Glasfaserzusammensetzung, ge-  
kennzeichnet durch folgende Bestandteile in Gewichtspro-  
zent:

SiO <sub>2</sub>	45 bis 60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 bis 5
CaO + MgO	10 bis 16
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	mehr als 18 und bis 23
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 bis 18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 bis 4.

DE 44 47 577 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 96 802 019/483

1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Glasfaserzusammensetzung, die biologisch abbaubar ist.

Es sind im Stand der Technik einige Glasfaserzusammensetzungen beschrieben, von denen angegeben wird, daß sie biologisch abbaubar sind.

Die biologische Abbaubarkeit von Glasfaserzusammensetzungen ist insofern von großer Bedeutung, weil verschiedene Untersuchungen darauf hinweisen, daß einige Glasfasern mit sehr kleinen Durchmessern im Bereich von kleiner 3 µm kanzerogen sein können, biologisch abbaubare Glasfasern solcher Dimensionen aber keine Kanzerogenität zeigen.

Neben der biologischen Abbaubarkeit sind jedoch auch die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Glasfasern bzw. der daraus hergestellten Produkte, die Beständigkeit der Glasfasern sowie die Verarbeitbarkeit der Glasfaserzusammensetzung von ausschlaggebender Bedeutung. Glasfasern werden beispielsweise in großem Umfang zu Dämmzwecken eingesetzt. Für diese Zwecke ist eine ausreichende Feuchtigkeitsbeständigkeit erforderlich.

Ferner muß die Glasfaserzusammensetzung eine Verarbeitbarkeit nach bekannten Verfahren zur Herstellung von Glasfasern mit kleinem Durchmesser, wie beispielsweise der Zentrifugaltechnik, insbesondere der Innerzentrifugaltechnik, ermöglichen (diese Technik ist beispielsweise in der US-PS 4 203 745 beschrieben).

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer neuen Glasfaserzusammensetzung, die sich durch biologische Abbaubarkeit auszeichnet, eine gute Stabilität bzw. Resistenz gegen Feuchtigkeit aufweist und sich gut verarbeiten läßt.

Der Erfundung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß diese Aufgabe durch eine Glasfaserzusammensetzung gelöst werden kann, die erhebliche Mengen an Alkalioxiden und Boroxid umfaßt, sowie gegebenenfalls Aluminiumoxid enthält.

Es hat sich gezeigt, daß eine solche Glasfaserzusammensetzung die Kombination der notwendigen Eigenschaften, nämlich biologische Abbaubarkeit, Resistenz gegen Feuchtigkeit sowie gute Verarbeitbarkeit erfüllt.

Gegenstand der Erfindung ist eine Glasfaserzusammensetzung, die biologisch abbaubar ist, die gekennzeichnet ist durch folgende Bestandteile in Gewichtsprozent:

SiO <sub>2</sub>	45 bis 60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 bis 5
CaO + MgO	10 bis 16
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	mehr als 18 und bis 23
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 bis 18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 bis 4

Die erfundungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen sind mit der Zentrifugaltechnik verarbeitbar. Die erhaltenen Fasern haben gute Beständigkeit gegen Feuchtigkeit. Überraschenderweise zeigen die Glasfaserzusammensetzungen biologische Abbaubarkeit.

Vorzugsweise weisen die erfundungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen folgende Bestandteile in Gewichtsprozent auf:

SiO <sub>2</sub>	47 bis 57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 bis 4
CaO + MgO	12 bis 15
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	mehr als 18 und bis 20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 bis 16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 bis 2

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen die erfundungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen folgende Bestandteile in Gewichtsprozent auf:

SiO <sub>2</sub>	52 bis 60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 bis 1,5
CaO + MgO	11 bis 12,5
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	mehr als 18 und bis 20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 bis 14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	bis 1.

Vorzugsweise weisen die erfundungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen weniger als 57 und insbesondere weniger als 56,5 Gewichtsprozent Siliciumdioxid auf.

Durch den Zusatz an Aluminiumoxid kann eine Verbesserung der Feuchtigkeitsbeständigkeit erreicht werden. Die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen erhalten daher vorzugsweise mindestens 0,1 und insbesondere mindestens 0,5 Gewichtsprozent Aluminiumoxid.

Die biologische Abbaubarkeit kann durch den Zusatz von Phosphortetroxid gesteigert werden. Die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten daher vorzugsweise mindestens 0,1 Gewichtsprozent P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Die Feuchtigkeitsbeständigkeit der erfundungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen wurde mittels einer Standardmethode, die als "DGG-Methode" bekannt ist, ermittelt. Bei der DGG-Methode werden 10 g feingemahlenes Glas mit einer Korngröße zwischen etwa 360 und 400 µm in 100 ml Wasser beim Siedepunkt 5 Stunden gehalten. Nach schneller Abkühlung des Materials wird die Lösung filtriert und ein bestimmtes Volumen des Filtrats zum Trocknen eingedampft. Das Gewicht des so erhaltenen trockenen Materials erlaubt es, die Menge an im Wasser gelöstem Glas zu berechnen. Die Menge ist in Milligramm per Gramm des untersuchten Glases angegeben.

Die biologische Abbaubarkeit der erfundungsgemäßen Glaszusammensetzungen wurde untersucht indem 1 g des Glaspulvers, wie bei der DGG-Methode beschrieben, in eine physiologische Lösung der nachstehenden Zusammensetzung mit einem pH-Wert von 7,4 eingebracht wurde:

NaCl	6,78
NH <sub>4</sub> Cl	0,535
NaHCO <sub>3</sub>	2,268
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	0,166
(Na <sub>3</sub> citrat) 2H <sub>2</sub> O	0,059
Glycin	0,450
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,049
CaCl <sub>2</sub>	0,022

Es wurden dynamische Versuchsbedingungen gewählt, wie sie bei Scholze und Conradt beschrieben sind. Die Fließgeschwindigkeit betrug 300 ml/Tag. Die Versuchsdauer betrug 14 Tage. Die Ergebnisse sind als Prozent SiO<sub>2</sub> in der Lösung × 100 nach 14 Tagen angegeben.

## Patentansprüche

ben.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher beschrieben.

## Beispiel 1

Es wurde ein Glas folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erschmolzen:

SiO <sub>2</sub>	56,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0
CaO	9,0
MgO	4,0
Na <sub>2</sub> O	18,0
K <sub>2</sub> O	1,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,5
diverse	0,5

Diese Glaszusammensetzungen konnten mit der Zentrifugaltechnik verarbeitet werden.

Mittels der vorstehend beschriebenen DGG-Methode wurde ein Wert von 40 mg/g ermittelt.

Die vorstehend beschriebene Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit ergab einen Wert von 550.

## Beispiel 2

Es wurde ein Glas folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erschmolzen:

SiO <sub>2</sub>	55,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0
CaO	9,0
MgO	4,0
Na <sub>2</sub> O	18,0
K <sub>2</sub> O	1,0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,0
diverse	0,5

Diese Glaszusammensetzungen konnten mit der Zentrifugaltechnik verarbeitet werden.

Mittels der vorstehend beschriebenen DGG-Methode wurde ein Wert von 40 mg/g ermittelt.

Die vorstehend beschriebene Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit ergab einen Wert von 600.

## Beispiel 3

Es wurde ein Glas folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erschmolzen:

SiO <sub>2</sub>	57,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5
CaO	8,3
MgO	1,8
Na <sub>2</sub> O	18,6
K <sub>2</sub> O	0,4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,5
BaO	1,0
Diverse	0,4

Dieses Glas konnte mit der Zentrifugaltechnik verarbeitet werden.

1. Glasfaserzusammensetzung, die biologisch abbaubar ist, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in Gewichtsprozent:

SiO <sub>2</sub>	45 bis 60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 bis 5
CaO + MgO	10 bis 16
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	mehr als 18 und bis 23
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 bis 18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 bis 4

2. Glasfaserzusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in Gewichtsprozent:

SiO <sub>2</sub>	47 bis 57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 bis 4
CaO + MgO	12 bis 15
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	mehr als 18 und bis 20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 bis 16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 bis 2

3. Glasfaserzusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in Gewichtsprozent:

SiO <sub>2</sub>	52 bis 60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 bis 1,5
CaO + MgO	11 bis 12,5
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	mehr als 18 und bis 20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 bis 14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 bis 1

4. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Siliciumdioxid weniger als 57 Gewichtsprozent beträgt.

5. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Siliciumdioxid weniger als 56,5 Gewichtsprozent beträgt.

6. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Aluminiumoxid mindestens 0,1 Gewichtsprozent beträgt.

7. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnete daß der Aluminiumgehalt mindestens 0,5 Gewichtsprozent beträgt.

8. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnete daß der Gehalt an Phosphoroxid mindestens 0,1 Gewichtsprozent beträgt.

9. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Boroxid mehr als 12 Gewichtsprozent beträgt.